Kondensationen des Benzo-furoxans mit aromatischen Aminen zu Azopheninen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRANZ BUCHMEIER

aus Basel

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1945

Kondensationen des Benzo-furoxans mit aromatischen Aminen zu Azopheninen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRANZ BUCHMEIER

aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1945

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 30. Oktober 1945.

Prof. Dr. *P. Huber*

Dekan.

Herrn *Franz Buchmeier* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 30. Oktober 1945 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 30. Oktober 1945 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Kondensationen des Benzo-furoxans mit aromatischen Aminen zu Azopheninen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Seminar) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVIII. Fasciculus Quintus, 1945.

Über Kondensationen des Benzo-furoxans mit aromatischen Aminen zu Azopheninen.

In früheren Arbeiten wurden p-Di-nitrosoverbindungen[1]) als gute Ausgangsmaterialien zur Darstellung auxochromloser Polyazoverbindungen erkannt, da sie sich beidseitig mit aromatischen Aminen (Anilin, Amino-azobenzol usw.) kondensieren lassen. Da das wenig bekannte und nur in geringer Menge zugängliche m-Di-nitrosobenzol[2]) bei ähnlichen Kondensationsversuchen verharzte, haben wir uns dem „o-Di-nitrosobenzol" (I) zugewandt, das durch Oxydation von o-Nitranilin mit Natriumhypochlorit leicht zugänglich ist. Bezüglich seiner Struktur führen allerdings die bisherigen Arbeiten[3])

[1]) *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 711 (1938); *P. Ruggli* und *M. Stäuble*, Helv. **24**, 1080 (1941); *P. Ruggli* und *G. Bartusch*, Helv. **27**, 1371 (1944).

[2]) *F. J. Alway* und *R. A. Gortner*, B. **38**, 1899 (1905).

[3]) Es sind noch zwei andere (symmetrische) Formeln vorgeschlagen worden. *M. O. Forster* und *H. E. Fierz*, Soc. **91**, 1942 (1907); *A. G. Green* und *F. M. Rowe*, Soc. **103**, 897 (1913); *M. O. Forster* und *M. F. Barker*, Soc. **103**, 1918 (1913); *D. L. Hammick*, *W. Edwardes* und *E. Steiner*, Soc. **1931**, II. 3308. Die bereits von *Green* und *Rowe* dis-

eindeutig zu dem Schluss, dass man ihm die isomere Formel des Benzo-furoxans (II bzw. in heutiger Schreibweise III) zuerteilen muss. Wir schliessen uns dieser Auffassung an, weisen aber darauf hin, dass nach gewissen Beobachtungen auch die o-Dinitrosoform gelegentlich aufzutreten scheint[1]). Wir haben daher geprüft, ob sich Benzo-furoxan (II) nach Art einer Di-nitrosoverbindung (I) mit aromatischen Aminen kondensieren lässt, wobei z. B. mit Anilin das auf anderem Wege in unserem Laboratorium dargestellte o-Disazobenzol[2]) entstehen könnte. Über die Einwirkung von aromatischen Aminen ist nur die Reaktion mit o-Phenylendiamin[3]) bekannt, das sich zu Diamino-phenazin oxydiert, während das „o-Dinitrosobenzol" zu o-Chinon-dioxim hydriert wird, und sich bei Gegenwart von überschüssigem o-Phenylendiamin nochmals mit diesem zu Diaminophenazin kondensiert.

Als wir versuchten, das Benzo-furoxan nach Art der früheren Kondensationen mit Anilin in Gegenwart von Eisessig oder Eisessig-Alkohol umzusetzen, trat auch beim Kochen keine Reaktion ein, ebensowenig beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder bei kurzem Kochen mit reinem Anilin. Wir haben daher die Bedingungen schärfer gewählt und den Eisessig durch Salzsäure ersetzt, d. h. ein Gemisch von Anilin und Anilin-hydrochlorid ohne Lösungsmittel verwendet. Erwärmt man Benzo-furoxan (II) mit diesem Gemisch, so tritt oberhalb 145° eine lebhafte Reaktion unter Selbsterwärmung und teilweiser Zersetzung ein, die man durch Zutropfen einer Benzo-furoxan-Anilin-Lösung zum heissen Anilin-hydrochlorid-Anilin-Gemisch mässigen kann.

Wir erhielten einen roten, schön krystallisierten Körper der Summenformel $C_{30}H_{24}N_4$, der sich bei genauer Untersuchung als „Azophenin" oder 2,5-Di-anilino-chinon-dianil (X) erwies. Diese Substanz wurde bereits von *C. Kimich*[4]) durch Erhitzen von p-Nitroso-phenol und Anilin-acetat und von *O. Fischer* und *E. Hepp*[5])

---

kutierte und von *Forster* und *Barker* begründete Benzo-furoxan-Formel wurde durch physikalische Messungen von *G. Tappi* und *A. Demorra* bewiesen, G. **69**, 708 (1939); vgl. auch *M. Milone* und *G. Tappi*, Atti X. Congr. int. Chim. Roma II, 352 (1938); *G. Tappi*, G. **71**, 111 (1941). Weitere Literatur in der Diss. *F. Buchmeier*, Basel 1945.

[1]) Begründung: 1-Nitro-naphtyl-2-azid und 2-Nitro-naphtyl-1-azid geben dasselbe Naphto-furoxan; *M. O. Forster* und *H. E. Fierz*, Soc. **91**, 1947 (1907). Ebenso geben 4- und 5-Chlor-2-nitro-anilin dasselbe Chlor-benzo-furoxan; *A. G. Green* und *F. M. Rowe*, Soc. **103**, 899 (1913).

[2]) *P. Ruggli* und *J. Rohner*, Helv. **25**, 1533 (1942).

[3]) *Th. Zincke* und *Ph. Schwarz*, A. **307**, 35 (1899).

[4]) B. **8**, 1028 (1875).

[5]) B. **20**, 2479, 2480 (1887); **21**, 677 (1888); *M. Ikuta*, A. **243**, 284 (1888); *O. N. Witt*, B. **20**, 1538 (1887) erhielt Azophenin aus p-Amino-azobenzol, Anilin-hydrochlorid und Anilin. Er erwähnte die Bildung von Salmiak, betrachtete aber die Reaktion als reine Oxydation, was von *Fischer* und *Hepp* abgelehnt wurde.

durch längeres Erhitzen von p-Nitroso-diphenylamin mit Anilin und Anilin-hydrochlorid auf 100° erhalten.

Azophenin kann u. a. bei der Oxydation von Anilin mit Bleidioxyd entstehen[1]); es wird auch als mögliches Zwischenprodukt bei der Bildung von Anilinschwarz in Betracht gezogen. Es erhob sich daher die Frage, ob in unserem Falle das Benzo-furoxan bloss als Oxydationsmittel wirkt oder ob es selber in die Molekel eintritt. Der Versuch hat vorwiegend letzteres erwiesen. Ersetzt man nämlich das Benzo-furoxan durch 4-Brom-benzo-furoxan oder Naphto-furoxan, so bleibt die gewünschte Reaktion fast ganz aus; mit Brombenzo-furoxan wurde nur eine kleine Menge gewöhnliches Azophenin erhalten. Das Benzo-furoxan reagiert mithin als Stickstoff-Derivat eines o-Chinons und liefert den zentralen Kern zur Azophenin-Synthese. Analoge Kondensationen sind beim p-Chinon gut erforscht und wurden vielfach durch primäre 1,2-, 1,4- oder 1,6-Addition an die Doppelbindungen erklärt, indem die entstehenden substituierten Hydrochinone zu den entsprechend substituierten Chinonen oxydiert werden, wobei das noch nicht umgesetzte Chinon als Oxydationsmittel wirken kann. Ausgehend vom Benzo-furoxan (II bzw. III) kann man die Formeln IV bis X in Betracht ziehen. Die Addition von Anilin an eine Kerndoppelbindung (IV) ist vom p-Chinon her eine geläufige Vorstellung, ebenso die Wasserstoffverschiebung. Dass dabei die Substanz V entstehen kann, wird durch die bekannte Reduktion des Benzo-furoxans zu o-Chinon-dioxim belegt[2]); auch die Wasserabspaltung zu VI kann erfahrungsgemäss schon bei 60° erfolgen[3]). Das entstandene Anilino-furazan (VI) kann erneut Anilin anlagern (VII) und eine analoge Wasserstoffverschiebung zu VIII erleiden. Die folgende Verdrängung durch Anilinreste (Bildung von IX) verläuft analog einer Diphenylamin-Synthese, wobei allerdings neben Ammoniumchlorid auch Hydroxylamin-hydrochlorid entstehen sollte. Wir haben nur Ammoniumchlorid erhalten, doch wird Hydroxylamin-hydrochlorid durch heisses Anilin in Ammoniumchlorid, Stickstoff und Wasser gespalten. Das an verschiedenen Stellen der Reaktionsfolge auftretende Wasser destilliert ab. Als Nebenprodukte entstehen nicht untersuchte farbige Stoffe, die vermutlich in die Reihe der Indamine oder Induline gehören. Jedenfalls ergibt sich kein Anhaltspunkt für eine Di-nitroso-Form des Ausgangsmaterials;

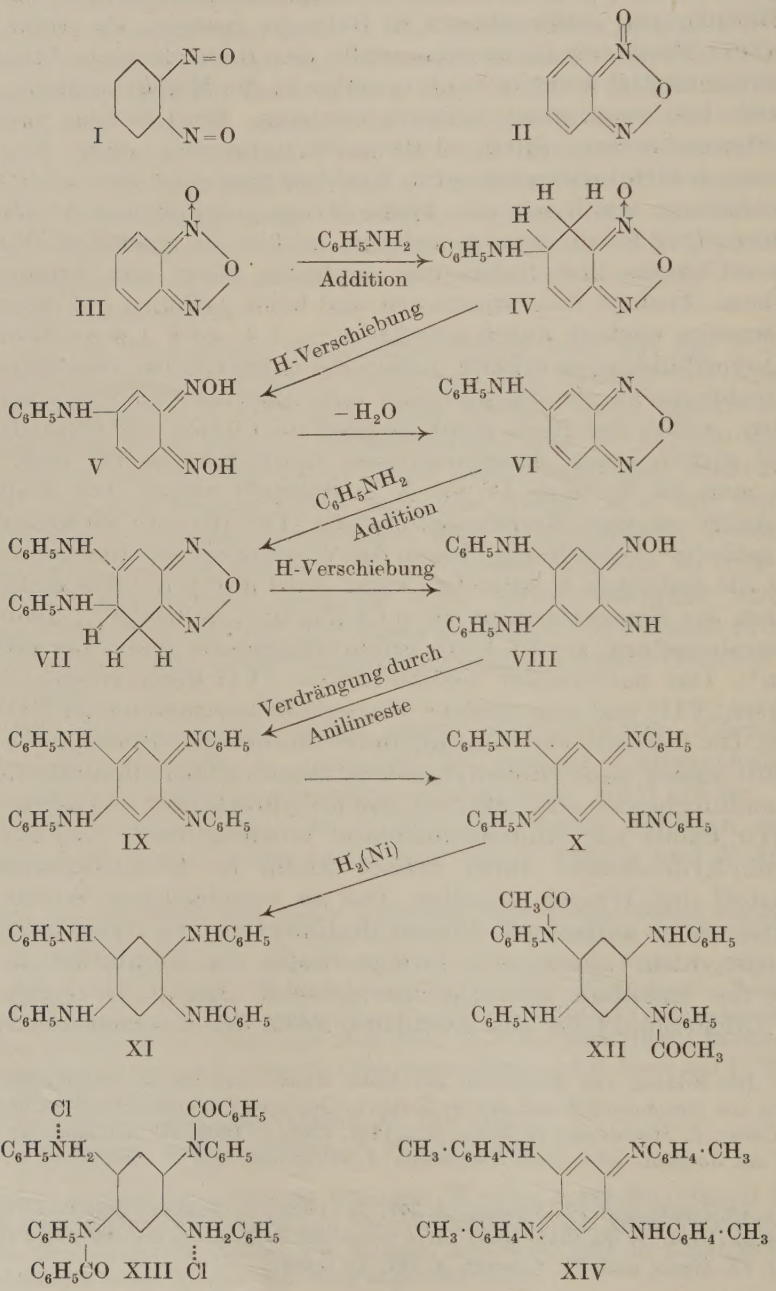
---

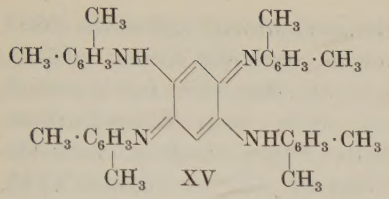
[1]) Die Bildung von Azophenin aus Anilin wurde auch bei der oxydativen Einwirkung von Graphit-oxyd und aktiver Kohle in Gegenwart von Sauerstoff beobachtet; *A. H. Carter, L. Moulds* und *H. Riley*, Soc. **1937**, 1305; C. **1938**, II. 510. Auch die Oxydation mit Jodsäure gibt etwas Azophenin, *A. Ostrogowich* und *T. Silbermann*, C. **1908**, I. 266.

[2]) *Th. Zincke* und *Ph. Schwarz*, A. **307**, 39 (1899); *A. Hantzsch* und *W. H. Glover*, B. **39**, 4169 (1906); B. **40**, 4346 (1907); *A. G. Green* und *F. M. Rowe*, Soc. **101**, 2455 (1912).

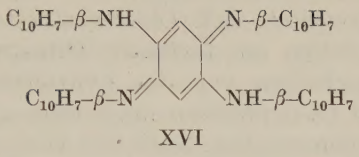
[3]) *Th. Zincke* und *Ph. Schwarz*, A. **307**, 40 (1899).

die Formel des Benzo-furoxans wird durch die Chinon-artigen Reaktionen bestätigt. Die neue Synthese ist präparativ einfach und führt mit 30 % Ausbeute zu einem gut krystallisierten reinen Produkt.

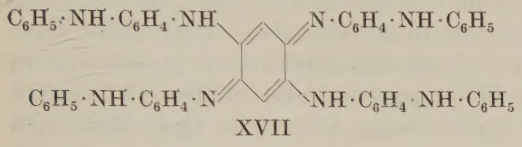




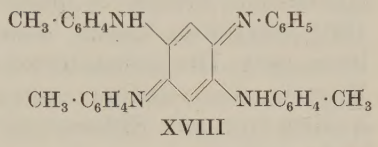
XV



XVI



XVII



XVIII

Bei der Hydrierung mit *Raney*-Nickel nimmt das Azophenin zwei Wasserstoffatome auf und geht in das farblose 1,2,4,5-Tetra-anilino-benzol (XI) über, das von *O. Fischer* und *E. Hepp*[1]) durch Reduktion mit alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr bei 140° mit dem Smp. 173—174° erhalten wurde. Der Schmelzpunkt unseres Präparats lag höher, bei 183—184°. Auch sonst fanden wir einige Divergenzen, indem *Fischer* und *Hepp* ihr Präparat in trokkenem Zustande wochenlang haltbar fanden, während sich die weissen Plättchen unseres „Hydrazophenins" an der Luft schon nach wenigen Minuten rot färbten. Diese Verschiedenheiten liessen sich aber durch die Existenz zweier verschieden beständiger Krystallformen aufklären und die Identität durch die Mischprobe belegen. Das aus Alkohol krystallisierte *Fischer-Hepp*-Präparat — dessen Schmelzpunkt wir ebenfalls bei 180—182° fanden — bildet tatsächlich beständige, lange Nadeln, geht aber nach Umlösen aus Dioxan-Benzin in sehr luftempfindliche quadratische Plättchen über. Wir hatten die Hydrierung aus Gründen der Löslichkeit von vornherein in Dioxan oder Essigester ausführen müssen und daher die gegen Luft empfindliche Form erhalten.

Die Acetylierung beider Produkte (XI) muss unter strengem Sauerstoffausschluss durchgeführt werden und ergibt ein Diacetyl-tetra-anilino-benzol (XII), das mit 1 Mol Eisessig in langen silberglänzenden Nadeln krystallisiert und wochenlang beständig ist[2]). Entfernt man den Eisessig durch Umlösen aus Alkohol, so wird die Substanz amorph. Bei alkalischer Verseifung der Acetylgruppen oxydiert sich das regenerierte Produkt (XI) fast momentan zu Azophenin (X).

---

[1]) B. **20**, 2483 (1887).

[2]) Ein denkbarer Ringschluss, der zu einem Benz-imidazol oder unter Einbeziehung des zusätzlichen Eisessigs zu einem di-acetylierten Benz-imidazolinium-acetat führen könnte, würde eine grössere Abweichung von den Analysendaten ergeben und mit dem Ergebnis der Verseifung nicht übereinstimmen.

Erhitzt man Azophenin (X) mit Benzoylchlorid auf etwa 200°, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und es entsteht neben grünen Farbstoffen ein farbloses Dibenzoyl-Derivat, das sich nach seinen Eigenschaften von der hydrierten Stufe, d. h. vom Tetra-anilinobenzol (XI) ableiten muss und zugleich die Eigenschaften eines Dihydrochlorids hat. Nach der Analyse erteilen wir ihm die Formel XIII. Ausserdem bindet es noch 2 Mol Krystall-Eisessig, die sich bei 160° vertreiben lassen, womit allerdings die Krystallstruktur verloren geht. Die Substanz ist wenig wasserlöslich, doch lassen sich in Eisessig, dem einzigen guten Lösungsmittel, die beiden Chlorionen quantitativ mit Silberacetat nachweisen. Die freie Base liess sich nicht isolieren.

Wird Benzo-furoxan mit p-Toluidin und dessen Hydrochlorid umgesetzt, so entsteht Tetra-p-methyl-azophenin (XIV)[1]), das gleichfalls hydriert und in Analoga der oben beschriebenen Derivate (XI, XII, XIII mit p-Methylgruppen) übergeführt wurde. Mit o-Toluidin blieb die Reaktion aus, gelang aber wieder mit m-Xylidin. Auch das so erhaltene Octa-o,p-methyl-azophenin (XV) wurde den entsprechenden Reaktionen unterworfen. Sein Dihydro-Produkt (analog XI) liess sich wegen Behinderung durch die o-Substituenten nicht acetylieren. Ebenso blieb die Benzoylierung des Octamethylazophenins (XV) aus. Durch Umsetzung von Benzo-furoxan mit β-Naphtylamin wurde β-Naphtazophenin (XVI) erhalten, während mit α-Naphtylamin Verharzung eintrat. Mit p-Amino-diphenylamin entstand das rotbraune Tetra-(p-anilino)-azophenin (XVII), das in Eisessig indigoblau, in Anilin purpurrot, in Toluol karminrot löslich ist und trotz seiner neun Diphenylamin-artig verketteten Kerne noch keine Ähnlichkeit mit Anilinschwarz zeigt, dem es ja auch in seiner Oxydationsstufe noch nicht entspricht. Immerhin gibt es ein blauschwarzes krystallisiertes Di-hydrochlorid, und die blaue Eisessiglösung gibt mit Natriumdichromat eine unlösliche schwarze Substanz, die dem Anilinschwarz vergleichbar ist.

Die Entstehung aller von uns dargestellter Azophenin-Abkömmlinge — besonders typisch das mit β-Naphtylamin erhaltene β-Naphtazophenin XVI — beweisen, dass der zentrale Benzolkern aus dem Benzo-furoxan stammt, dass dieses also nicht einfach als Oxydationsmittel gewirkt hat.

Zu Vergleichszwecken haben wir auch Präparate nach *Fischer* und *Hepp* dargestellt. Ihre Methode gestattet die Synthese ungleichmässig substituierter Azophenine, da das verwendete p-Nitrosodiphenylamin den Zentralkern und einen Seitenkern liefert, während die neu dazukommenden ev. substituierten Amine die drei wei-

[1]) *C. Kimich*, B. **8**, 1031 (1875). Die Darstellung aus p-Nitroso-phenol und p-Toluidin-acetat wurde auch von *O. Fischer* und *E. Hepp* wiederholt.

teren Seitenkerne ergeben. So entsteht mit p-Toluidin nicht das von *Fischer* und *Hepp* vermutete (und durch unsere Synthese mit Benzofuroxan leicht zugängliche) Tetra-p-methyl-azophenin (XIV), sondern Tri-p-methyl-azophenin (XVIII)[1]), was wir durch Vergleich dieser Produkte und ihrer Hydrierungsprodukte sowie deren Acetylderivate beweisen konnten. Während dieser p-Toluidinkörper in guter Ausbeute entsteht, verliefen die Umsetzungen mit o-Toluidin und m-Xylidin nur in schlechter Ausbeute, was durch die Beeinträchtigung durch o-Substituenten erklärt wird. Die unsymmetrisch substituierten Azophenine schmelzen tiefer als die nach der Benzo-furoxan-Methode dargestellten symmetrischen Substanzen; während letztere scharf schmelzen, sintern erstere einige Grade unter dem Schmelzpunkt. Trotzdem sind sie nach unseren Analysen einheitlich, so dass keine Anhaltspunkte für eine nachträgliche Verdrängung der Gruppen vorliegen.

Alle Azophenine sind sehr schwache Basen, die sich in verdünnter Salzsäure nicht lösen; mit konz. Salzsäure färben sie sich oberflächlich dunkel, erhalten aber durch Waschen mit Wasser ihre ursprüngliche Farbe zurück. Nur in hydroxylfreien Lösungsmitteln lassen sich Mono-pikrate und Mono-pikrolonate von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe darstellen, die beim Umkrystallisieren teilweise zerfallen. Die charakteristischen Lösungsfarben in kalter und heisser konz. Schwefelsäure sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Substanz	Formel	H_2SO_4 bei 20°	H_2SO_4 bei 300°
Azophenin	X	violett	blau[2])
Tri-p-methyl-A.	XVIII	dunkel blauviolett	blaugrün
Tri-o-methyl-A. . . .	—	rot	blau
Tetra-p-methyl-A. . . .	XIV	dunkel blauviolett	blaugrün[3])
Hexamethyl-A.	—	rotviolett	grün
Octamethyl-A.	XV	rotviolett	grün
β-Naphtazophenin . . .	XVI	dunkelviolett	schmutzig braun
Tetra-p-anilino-A. . . .	XVII	purpurrot	grün bis blau

Experimenteller Teil.

Benzo-furoxan (II).

Die Substanz wurde von *E. Noelting* und *K. Kohn*[4]) und unabhängig von diesen von *Th. Zincke* und *Ph. Schwarz*[5]) aus o-Nitranilin über o-Nitro-diazobenzol-imid erhalten.

---

[1]) Die in der Literatur wiedergegebenen Stickstoffbestimmungen stimmen tatsächlich besser auf das Trimethyl-derivat; B. **20**, 2480 (1887); A. **243**, 286 (1888).

[2]) *C. Kimich*, B. **8**, 1024 (1875); *Witt* und *Thomas*, Soc. **43**, 115 (1883).

[3]) *C. Kimich*, B. **8**, 1031 (1875).

[4]) Ch. Z. **18**, 1095 (1894).

[5]) A. **307**, 36 (1899).

Viel vorteilhafter ist die direkte Oxydation des o-Nitranilins mit Natriumhypochloritlösung nach *A. G. Green* und *F. M. Rowe*[1]). Wir haben Ansätze bis zu 50 g o-Nitranilin verarbeitet und von den beiden Möglichkeiten die Darstellung in alkoholischer Lösung bevorzugt; Ausbeute 90%.

Azophenin (X) aus Benzo-furoxan und Anilin.

In einem Kolben werden 10 g gepulvertes Anilin-hydrochlorid in 90 cm³ Anilin unter ständigem Rühren und Erwärmen auf 150° gelöst. Darauf tropft man bei dieser Temperatur eine Lösung von 10 g Benzo-furoxan in 60 cm³ Anilin mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro Sekunde hinzu, wobei die Ölbadtemperatur 155—170°, die Innentemperatur 153—160° beträgt. Ist nach 20 Minuten alles eingetragen, so belässt man den Kolben noch 5 Minuten im heissen Bad, lässt über Nacht erkalten und kühlt im Eisschrank. Die abgesaugten, zunächst noch dunkel gefärbten Krystalle werden 4mal mit je 50 cm³ Alkohol und schliesslich mit gekühltem Äther dekantiert, wobei 9,5 g rote Krystalle vom Smp. 220—230° hinterbleiben. Sie werden in 140 cm³ Anilin bei 120° gelöst und heiss abgesaugt, wobei 2 g Ammoniumchlorid (rein 1,46 g) auf dem Filter bleiben. Dieses Salz kann praktisch schon vor der Behandlung mit Anilin entfernt werden, indem man die letzte Dekantierung mit wässrigem Alkohol vornimmt.

Die bei langsamem Erkalten des Anilins erhaltene Substanz wird wieder mit Alkohol und Äther gewaschen; Ausbeute 6,65 g Azophenin in granatroten Nadeln mit violettem Glanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 239—240°, während die Literaturangaben zwischen 225° und 250° schwanken. Beim Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Benzoesäure-ester krystallisiert die Substanz in kleineren und helleren Blättchen.

$C_{30}H_{24}N_4$ Ber. C 81,79 H 5,49 N 12,72%
Gef. „ 82,07 „ 5,55 „ 12,71%

4-Brom-benzo-furoxan gab bei einem analogen Kondensationsversuch nur eine kleine Menge Krystalle von bromfreiem Azophenin. Naphto-furoxan gab auch bei längerer Versuchsdauer und höherer Temperatur nur violette Harze.

Mono-pikrat. Eine siedende Lösung von 0,1 g Substanz in 20 cm³ absolutem Benzol wurde mit 7 cm³ gesättigter benzolischer Pikrinsäure versetzt. Die braun gewordene Lösung setzt beim Erkalten 0,15 g schwarze glitzernde Kryställchen ab, die nach Waschen mit wenig Benzol bei 180° schmelzen. Hydroxylhaltige Lösungsmittel spalten das Pikrat rasch.

$C_{30}H_{24}N_4$, $C_6H_3O_7N_3$ Ber. C 64,57 H 4,06 N 14,65%
Gef. „ 64,54 „ 4,03 „ 14,55%

Mono-pikrolonat. Die Darstellung erfolgt in heisser benzolischer Lösung; beim Erkalten krystallisieren schwarzbraune feine Blättchen vom Smp. 207—208° unter Zersetzung.

$C_{30}H_{24}N_4$, $C_{10}H_8O_5N_4$ Ber. C 68,96 H 3,47 N 16,08%
Gef. „ 68,64 „ 3,67 „ 15,87%

1,2,4,5-Tetra-anilino-benzol (XI).

0,5 g gepulvertes[2]) Azophenin (X) wurden in 25 cm³ reinem Essigester oder Dioxan[3]) suspendiert mit *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. In 30 Minuten wurden 29,5 cm³ Wasserstoff, entsprechend einem Mol aufgenommen, wobei die Substanz farblos in Lösung ging. Nachdem im Stickstoffstrom der Katalysator abgesaugt war, liess sich mit Benzin das farblose Tetra-anilino-benzol in Blättchen vom Smp. 183—184° fällen,

[1]) Soc. **101**, 2455 (1912).

[2]) Die feine Verteilung erfolgt am besten durch Lösen von 3 g Substanz in 45 cm³ siedendem Anilin und langsames Eingiessen unter Rühren in 200 cm³ kalten Alkohol.

[3]) Wir arbeiteten in Dioxan, da der Essigester zur Zeit unserer Versuche hydrierbare Verunreinigungen enthielt; reiner Essigester ist wegen seines niedrigeren Siedepunktes vorzuziehen.

die sich an der Luft rasch rot färbten. Wir haben die Substanz auch durch Reduktion mit Ammoniumsulfid in Alkohol-Toluol im Autoklaven bei 140° nach *Fischer* und *Hepp* dargestellt und in langen, gegen Luft mehrere Wochen beständigen Nadeln vom Smp. 180—182° erhalten, während die genannten Autoren 173—174° angeben. Sie haben anscheinend ihr Präparat nicht umkrystallisiert; in der Tat geht es hierbei teilweise in Azophenin über. Die Identifizierung beider Produkte erfolgte durch die Mischprobe und durch die Acetylierung.

Diacetyl-Derivat (XII). Die Acetylierung erfolgt zweckmässig anschliessend an die Hydrierung, indem man die farblose Hydrierlösung in Essigester mit heissem Essigsäure-anhydrid versetzt und im Stickstoffstrom den Essigester abdestilliert. Nach Zusatz der gleichen Menge Wasser und kurzem Erwärmen zur Zerlegung des Anhydrids scheidet sich etwas Azophenin aus, das nach Aufkochen mit Tierkohle mit dieser heiss abfiltriert wird. Das farblose Filtrat wird mit mehr heissem Wasser versetzt und langsam erkalten gelassen, wobei sich feine farblose bis silberglänzende Nadeln des Diacetyl-derivats abscheiden. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig liegt der Schmelzpunkt bei 263—264°, anschliessend Violettfärbung und Zersetzung. Die Substanz enthält 1 Mol Krystall-Eisessig; entfernt man diesen durch Umlösen aus Alkohol, so erhält man nur ein amorphes Pulver.

4,214; 3,429 mg Subst. gaben 11,434; 9,276 mg CO_2 und 2,196; 1,790 mg H_2O
4,610; 3,887 mg Subst. gaben 0,382; 0,325 cm³ N_2 (15°, 734 mm; 16,5°, 734 mm)
$C_{34}H_{30}O_2N_4$, CH_3COOH Ber. C 73,70 H 5,84 N 9,55%
Gef. „ 74,00; 73,82 „ 5,83; 5,84 „ 9,49; 9,52%

Die Verseifung gelingt durch Erwärmen mit 10-proz. alkoholischem Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad. Schon nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung rot und scheidet alsbald Azophenin aus; Smp. 238—240° aus Benzoesäure-ester.

Reaktion des Azophenins mit Benzoylchlorid (XIII).

In einem Schliffkolben mit Steigrohr wurden 5 g Azophenin (X) mit 10 cm³ Benzoylchlorid im Ölbad auf 200—220° (Badtemp.) erhitzt. Schon in der Kälte trat teilweise Lösung mit roter Farbe ein, die sich beim Erwärmen vertiefte und über Braun schliesslich in Dunkelgrün überging. Bei 200° begann eine gleichmässige langsame Chlorwasserstoffentwicklung. Nachdem die Masse eine Stunde auf 220° erhitzt war, liess man erkalten, verrührte mit 50 cm³ Alkohol und saugte das Pulver ab. Die zunächst noch blaugrün gefärbte Substanz wurde über Nacht im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet und ergab 3,4 g Rohprodukt, das dreimal aus je 25 cm³ Eisessig umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen derben spiessigen Nadeln sind farblos, werden aber an der Luft in einigen Monaten grau. Der Zersetzungspunkt liegt gegen 400°. Die Substanz ist ein Di-hydrochlorid und enthält noch 2 Mol Krystall-Eisessig.

4,496; 4,958 mg Subst. gaben 11,205; 12,384 mg CO_2 und 2,190; 2,242 mg H_2O
3,401; 5,509 mg Subst. gaben 0,201; 0,322 cm³ N_2 (19°, 735 mm; 16°, 743 mm)
7,935 mg Subst. gaben 2,662 mg AgCl
$C_{44}H_{34}O_2N_4$, 2 HCl, 2 CH_3COOH
Ber. C 68,24 H 5,25 N 6,63 Cl 8,39%
Gef. „ 68,01; 68,16 „ 5,45; 5,06 „ 6,68; 6,75 „ 8,30%

Die Krystalle verwittern schon auf dem Wasserbad langsam unter Abgabe von Eisessig, rascher bei 120° (Geruch). 63,41 mg Subst. verloren im Stickstoffstrom in 4 Stunden bei 160° 9,13 mg Eisessig; Ber. für 2 Mol Eisessig 9,02 mg.

3,982 mg Subst. gaben 10,644 mg CO_2 und 1,880 mg H_2O
4,417; 3,726 mg Subst. gaben 0,316; 0,264 cm³ N_2 (20°, 732 mm; 19°, 735 mm)
5,869 mg Subst. gaben 2,370 mg AgCl
$C_{44}H_{34}O_2N_4$, 2 HCl Ber. C 73,02 H 5,01 N 7,74 Cl 9,79%
Gef. „ 72,94 „ 5,28 „ 8,03; 8,01 „ 9,98%

Das Präparat ist nun amorph, aus andern Lösungsmitteln nicht umkrystallisierbar, wohl aber aus Eisessig, wobei es wieder 2 Mol Krystall-Eisessig aufnimmt.

Weitere Versuche wurden mit der Eisessig enthaltenden Verbindung ausgeführt. Die Eisessig-Lösung gibt mit wässrigem Silbernitrat einen Silberchloridniederschlag. Die feste Substanz färbt beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak und Äther letzteren rot, ohne eine nennenswerte Menge Base abzugeben. Ähnlich verhält sich die Substanz gegen Natronlauge; in letzterem Falle färbt sie sich gelb.

Verhalten gegen Silberacetat in Eisessig. 0,5 g Substanz gaben mit 0,2 g Silberacetat in heissem Eisessig sofort eine Fällung von 2 Mol Silberchlorid. Das gelbe Filtrat, das beim Verdunsten einer Probe ein gelbes krystallisiertes Acetat gab, wurde mit Wasser und Ammoniak versetzt und ausgeäthert. Die rote Ätherlösung hinterliess beim Verdunsten weisse Kryställchen neben rotem Harz, das durch heissen Benzoesäureester weggelöst wurde. Die weissen Nädelchen schmolzen nach Waschen mit Petroläther oberhalb 360° unter Rotfärbung; ihre Analyse ergab einen grösseren Sauerstoffgehalt.

Tetra-p-methyl-azophenin (XIV)[1]).

6,6 g p-Toluidin-hydrochlorid wurden in 60 g geschmolzenem p-Toluidin unter Rühren und Erwärmen auf 150—160° gelöst, worauf man aus einem geheizten Tropftrichter langsam eine Lösung von 6,6 g Benzo-furoxan in 40 g erwärmtem p-Toluidin zutropfte. Nach beendigter Zugabe liess man auf 80° abkühlen und verrührte mit 50 cm³ Alkohol. Die nach vollständigem Erkalten abfiltrierte dunkle Substanz wurde wiederholt mit Alkohol und Äther dekantiert und hinterliess 8 g dunkelrote Krystalle, die aus der 250-fachen Menge Benzol oder schöner aus der 10-fachen Menge Anilin unter langsamem Erkalten umkrystallisiert wurden; Smp. 259—260°. Je nach der Krystallgrösse wechselt die Farbe zwischen Hellrot und Dunkelrot.

5,321; 4,773 mg Subst. gaben 16,072; 14,450 mg CO_2 und 3,129; 2,849 mg H_2O
3,719; 2,374 mg Subst. gaben 0,365; 0,242 cm³ N_2 (15°, 744 mm; 22°, 730 mm)

$C_{34}H_{32}N_4$	Ber.	C 82,22	H 6,49	N 11,28%
	Gef.	„ 82,38; 82,57	„ 6,58; 6,67	„ 11,34; 11,33%

Hydrierung. In gleicher Weise wie bei der Hydrierung des einfachen Azophenins wurden von 3 g durch Umfällung fein verteiltem Tetramethyl-Derivat (XIV) in 100 cm³ reinem Essigester in Gegenwart von *Raney*-Nickel 155 cm³ Wasserstoff in 95 Minuten aufgenommen; für 1 Mol berechnen sich 150 cm³. Schon während der Hydrierung schieden sich reichlich weisse Nadeln aus, die durch Erwärmen wieder gelöst und nach Absaugen des Katalysators im Stickstoffstrom zur Krystallisation gebracht worden. Ausbeute 2,8 g 1,2,4,5-Tetra-p-toluidino-benzol (analog XI) vom Smp. 188—189°. Diese Substanz war noch unbekannt und wird nach dem *Fischer-Hepp*-Verfahren nicht erhalten. Die ursprünglich weissen Nadeln bleiben auch unter Stickstoff nur wenige Tage unverändert; sie färben sich orange.

4,829; 3,411 mg Subst. gaben 14,505; 10,248 mg CO_2 und 2,874; 2,073 mg H_2O
2,896; 3,194 mg Subst. gaben 0,286; 0,312 cm³ N_2 (21°, 741 mm; 18°, 743 mm)

$C_{34}H_{34}N_4$	Ber.	C 81,89	H 6,87	N 11,23%
	Gef.	„ 81,97; 81,99	„ 6,66; 6,80	„ 11,18; 11,20%

Diacetyl-Derivat (analog XII) des Hydrierungsproduktes. Zu 50 cm³ Essigsäureanhydrid, die unter Stickstoff auf 120° erwärmt wurden, setzte man in kleinen Portionen 2 g Tetra-toluidino-benzol, das sich sogleich löste. Man hielt noch 15 Minuten bei dieser Temperatur und liess erkalten. Nach Zerlegung mit 100 cm³ heissem Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbad filtrierte man eine kleine Menge rotes Oxydationsprodukt (XIV) ab und erhielt bei langsamem Erkalten 1,6 g Diacetyl-Derivat in langen seidigen silbergrauen Nadeln vom Smp. 278—279° (Dunkelfärbung ab 120°) unter anschliessender Zersetzung. Auch dieses Produkt krystallisiert mit einem Mol Krystall-Eisessig.

[1]) Die Substanz ist im *Beilstein* (Bd. **14**, 142; dort Lit.) erwähnt, aber die Einheitlichkeit der Produkte von *Fischer* und *Hepp* ist zweifelhaft, wie weiter unten gezeigt wird. *C. Kimich* hat die Substanz jedoch in Händen gehabt, wenn auch nicht ganz rein.

Noch besser verfährt man analog der Acetylierung des Hydrierungsproduktes des gewöhnlichen Azophenins, indem man die Hydrierlösung sofort acetyliert. Das so erhaltene Präparat diente zur Analyse.

4,230 mg Subst. gaben 11,590 mg CO_2 und 2,594 mg H_2O
3,947 mg Subst. gaben 0,289 cm³ N_2 (17°, 744 mm)
$C_{38}H_{38}O_2N_4$, CH_3COOH Ber. C 74,74 H 6,59 N 8,72%
Gef. „ 74,73 „ 6,86 „ 8,44%

Das Mono-pikrat von XIV wird aus der heissen benzolischen Lösung mit Pikrinsäure erhalten. Violettschwarze, schillernde, prismatische Plättchen vom Smp. 170—171° (Zersetzung).

3,891 mg Subst. gaben 0,441 cm³ N_2 (17°, 742 mm)
$C_{34}H_{32}N_4$, $C_6H_3O_7N_3$ Ber. N 13,51 Gef. N 13,03%

Das Pikrolonat von XIV wurde analog dargestellt und bildet spiessige, grünschwarze, metallisch glänzende Nadeln vom Smp. 188—189° (Zersetzung).

$C_{34}H_{32}N_4$, $C_{10}H_8O_5N_4$ Ber. N 14,73 Gef. N 14,44%

Reaktion des Tetramethyl-azophenins (XIV) mit Benzoylchlorid.

Die Ausführung der Reaktion erfolgte wie beim gewöhnlichen Azophenin und ergab ein analoges Präparat (Formel analog XIII mit je einer p-Methylgruppe in den 4 Anilin-Kernen). Die Formel entspricht also dem Dibenzoyl-Derivat des reduzierten Ausgangsmaterials mit 2 Mol HCl und 2 Mol Eisessig.

$C_{48}H_{42}O_2N_4$, 2 HCl, 2 CH_3COOH Ber. C 69,40 H 5,81 N 6,23 Cl 7,88%
Gef. „ 69,39 „ 5,61 „ 6,10 „ 7,64%

Durch vierstündiges Erhitzen im Stickstoffstrom auf 160° erhielt man die eisessigfreie amorphe Form, die manchmal noch Pseudomorphosen bildet. Der entwichene Eisessig entsprach 2,00 Mol. Die Totalanalyse des verbleibenden Produktes stimmte auf die Formel $C_{48}H_{42}O_2N_4$, 2 HCl. Letztere Substanz zersetzte sich in der Gegend von 400°.

Octa-o,p-methyl-azophenin (XV).

6,6 g m-Xylidin-hydrochlorid in 30 cm³ m-Xylidin wurden wie beim vorigen Präparat mit 6,6 g Benzo-furoxan in 10 cm³ m-Xylidin umgesetzt und die Krystalle mit Alkohol und Äther dekantierend gewaschen. Die Lösungen in diesem Ansatz sind zur Ersparnis von Xylidin etwas konzentrierter gewählt, was ein langsameres Zutropfen erfordert. Die Ausbeute von 4 g wurde aus Benzoesäure-ester umkrystallisiert und nach Waschen mit Alkohol und Äther im Vakuum getrocknet; Smp. 240—241°.

4,273; 4,465 mg Subst. gaben 12, 960; 13,600 mg CO_2 und 2,820; 2,916 mg H_2O
3,425 mg Subst. gaben 0,309 cm³ N_2 (18°, 743 mm)
$C_{38}H_{40}N_4$ Ber. C 82,57 H 7,29 N 10,14%
Gef. „ 82,72; 82,82 „ 7,38; 7,30 „ 10,35%

Die Hydrierung von 3 g erfolgte in 100 cm³ reinem Essigester, wie beim Azophenin beschrieben. Nach rascher Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kommt die Reaktion zum Stillstand. Da die Substanz bereits in der Reaktionslösung in farblosen Nadeln auskrystallisiert, bringt man sie durch Erhitzen wieder in Lösung und filtriert den Katalysator ab. Nach erfolgter Krystallisation wird abgesaugt. Infolge Beständigkeit gegen Luft und Schwerlöslichkeit ist ein Aufbewahren unter Stickstoff sowie ein Eindampfen nicht erforderlich. Nach Umlösen aus Essigester erhält man 2,4 g 1,2,4,5-Tetra-(o,p-xylidino)-benzol (analog XI) in verfilzten, rein weissen Nadeln vom Smp. 186—187° unter Rotfärbung.

4,928 mg Subst. gaben 14,848 mg CO_2 und 3,435 mg H_2O
2,981 mg Subst. gaben 0,259 cm³ N_2 (16°, 748 mm)
$C_{38}H_{42}N_4$ Ber. C 82,27 H 7,63 N 10,10%
Gef. „ 82,18 „ 7,80 „ 10,01%

Eine Acetylierung oder Benzoylierung gelingt hier nicht.

Das in benzolischer Lösung dargestellte Pikrat von (XV) bildet kurze, spiessige, schwarze Nädelchen mit grünlichem Schimmer vom Smp. 148—149° (beginnende Zersetzung ab 140°).

$C_{38}H_{40}N_4$, $C_6H_3O_7N_3$ Ber. N 12,54 Gef. N 12,85%

Das Pikrolonat von (XV) bildet grünstichig schwarze, rhomboedrische, metallisch glänzende Kryställchen vom Smp. 181° unter Zersetzung.

$C_{38}H_{40}N_4$, $C_{10}H_8O_5N_4$ Ber. N 13,72 Gef. N 13,36%

β-Naphtazophenin (2,5-Di-β-naphtylamino-chinon-di-β-naphtil, XVI).

7 g β-Naphtylamin und 2 g seines Hydrochlorids wurden mit 2 g Benzo-furoxan innig vermischt und im weiten Reagenzglas unter Rühren zum Schmelzen erwärmt, wobei man unter weiterem Rühren vorsichtig auf 105—110° erhitzte. Die Masse färbte sich dunkel. Nachdem man diese Temperatur 15 Minuten beibehalten hatte, liess man erkalten und kochte die Masse mit 50 und 25 cm³ wässrigem Alkohol aus. Das Ungelöste bestand aus 1 g violetten, verfilzten Nadeln, die aus 200 cm³ Benzol umkrystallisiert wurden; Smp. 242—243°. Die haarfeinen Krystalle sind so lang, dünn und verfilzt, dass das Krystallisat trotz der grossen Menge Lösungsmittel eine steife Masse bildet, die beim Umkehren des Gefässes nicht ausfliesst. Wegen der reibungselektrischen Eigenschaften war die Analyse schwierig und gab etwas zu niedrige Werte.

$C_{46}H_{32}N_4$ Ber. C 86,22 H 5,04 N 8,74%
Gef. „ 85,53 „ 5,18 „ 7,15%

Die Hydrierung in Essigester ergab eine rote, dann braune und schliesslich grüne Lösung, wobei 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Aus der unter Stickstoff filtrierten und im Vakuum eingedunsteten Lösung wurde nur ein violettes Harz erhalten. Beim Umlösen aus siedendem Benzol trat wieder vollständige Dehydrierung und Rückbildung des Ausgangsmaterials ein.

Tetra-(p-anilino)-azophenin (XVII).

Eine Mischung von 0,1 g gepulvertem Benzo-furoxan (II) mit 1 g p-Amino-diphenylamin und 0,1 g p-Amino-diphenylamin-hydrochlorid wurde unter Rühren mit dem Thermometer vorsichtig im Paraffinbad erhitzt. Bei 105° setzte eine Reaktion ein, welche die Innentemperatur rasch auf 150° erhöhte. Nach Abkühlen auf 80° wurde mit 10 cm³ Alkohol aufgekocht, heiss abgesaugt und zweimal mit 5 cm³ heissem Alkohol nachgespült. Der ungelöste dunkelbraunrote Rest wog nach Trocknen auf dem Wasserbad 0,1 g.

10 solche Portionen (1 g) wurden gemeinsam aus 60 cm³ siedendem Toluol und anschliessend aus 80 cm³ Benzol umkrystallisiert. Man erhielt 0,7 g dunkel rotbraune, spindelförmige Plättchen vom Smp. 214—215°, die sich in Eisessig mit indigoblauer Farbe lösten. Heisses Anilin löste mit purpurroter, Toluol oder Benzol mit karminroter Farbe.

4,388 mg Subst. gaben 12,920 mg CO_2 und 2,204 mg H_2O
2,597 mg Subst. gaben 0,318 cm³ N_2 (20°, 733 mm)
$C_{54}H_{44}N_8$ Ber. C 80,57 H 5,50 N 13,91%
Gef. „ 80,35 „ 5,62 „ 13,77%

Wässrige 10-proz. Salzsäure löst wenig mit hellblauer Farbe, während heisse alkoholische Salzsäure mit dunkelroter Farbe löst und beim Erkalten blaustichig schwarze, glänzende Plättchen eines Hydrochlorids gibt. Zur Darstellung des letzteren wurden 0,1 g unter Erwärmen in einer Mischung von 15 cm³ Benzol und 15 cm³ Alkohol gelöst und nach Filtration mit 8 cm³ gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei die dunkelrote Lösung momentan dunkelgrün wurde. Auf Zusatz von 30 cm³ Äther trat Krystallisation ein. Nach Stehen und Kühlen wurden 0,08 g Kryställchen des Di-hydrochlorids erhalten, die sich zwischen 200 und 240° zersetzen. Zur Analyse wurde das mit Äther gewaschene Präparat im Vakuum über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet.

7,011 mg Subst. gaben 2,275 mg AgCl
$C_{54}H_{44}N_8$, 2 HCl Ber. Cl 8,08 Gef. Cl 8,03%

Synthesen nach *O. Fischer* und *E. Hepp*.

Tri-p-methyl-azophenin (XVIII).

10 g p-Nitroso-diphenylamin-hydrochlorid wurden mit 50 g p-Toluidin vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und nach Zusatz von 50 cm³ Alkohol heiss abgesaugt. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit Alkohol und zuletzt mit wenig Äther dekantiert und auf dem Wasserbad getrocknet. Die erhaltenen 8 g Rohprodukt gaben nach Umkrystallisieren aus 80 cm³ siedendem Anilin und anschliessend aus 320 cm³ Benzol 6 g feine, rostrote Nadeln von Trimethyl-azophenin (XVIII) vom Smp. 230—232° (Sintern bei 227°).

3,502; 3,875 mg Subst. gaben 10,553; 11,694 mg CO_2 und 1,965; 2,283 mg H_2O
3,406; 2,941 mg Subst. gaben 0,354; 0,305 cm³ N_2 (17°, 724 mm; 20°, 725 mm)

$C_{33}H_{30}N_4$	Ber. C 82,12	H 6,27	N 11,61%
	Gef. „ 82,23; 82,32	„ 6,28; 6,52	„ 11,65; 11,52%

Hydrierung zu 1,2,4,5-Anilino-tri-p-toluidino-benzol (analog Formel XI). 0,5 g Trimethyl-azophenin (XVIII) nahmen in 25 cm³ Essigester in 8 Minuten 1 Mol Wasserstoff auf. Nach Filtration und Eindampfen unter Stickstoff krystallisierten beim Erkalten 0,4 g in feinen weissen Nadeln vom Smp. 144—145°, die auch unter Stickstoff in wenigen Stunden zerfallen und sich verfärben. Die Substanz unterscheidet sich durch die grosse Schmelzpunktsdifferenz vom entsprechenden Tetra-methyl-derivat, das bei 188—189° schmilzt.

3,602; 4,812 mg Subst. gaben 10,809; 14,428 mg CO_2 und 2,137; 2,851 mg H_2O
3,260; 2,715 mg Subst. gaben 0,334; 0,277 cm³ N_2 (19°, 728 mm; 20°, 731 mm)

$C_{33}H_{32}N_4$	Ber. C 81,78	H 6,66	N 11,56%
	Gef. „ 81,89; 81,82	„ 6,64; 6,63	„ 11,48; 11,43%

Das Di-acetylderivat (analog XII) schmilzt bei etwa 270°, beginnt sich aber schon vorher zu verfärben und zu zersetzen.

$C_{37}H_{36}O_2N_4$, CH_3COOH	Ber. C 74,50	H 6,41	N 8,91%
	Gef. „ 74,20	„ 6,66	„ 8,62%

Die Reaktion des Tri-p-methyl-azophenins (XVIII) mit Benzoylchlorid verlief wie üblich. Das in farblosen Nädelchen aus Eisessig krystallisierende Produkt enthält 2 Mol Krystall-Eisessig und zersetzt sich gegen 400°. Die Formel ist analog der von Substanz XIII.

4,487 mg Subst. gaben 11,346 mg CO_2 und 2,326 mg H_2O
3,606 mg Subst. gaben 0,205 cm³ N_2 (19°, 736 mm)
6,212 mg Subst. gaben 1,937 mg AgCl

$C_{47}H_{40}O_2N_4$; 2 HCl; 2 CH_3COOH	Ber. C 69,15	H 5,69	N 6,33	Cl 8,01%
	Gef. „ 69,00	„ 5,80	„ 6,44	„ 7,70%

Auch hier liess sich der Krystall-Eisessig durch mehrstündiges Erhitzen im Stickstoffstrom auf 160—180° vertreiben, wobei der Gewichtsverlust 2,04 Mol Eisessig entsprach.

Tri-o-methyl-azophenin (Formel analog XVIII).

Das analog aus p-Nitroso-diphenylamin-hydrochlorid und o-Toluidin dargestellte Produkt bildet braunrote Krystallaggregate vom Smp. 192—194° (Sintern ab 175°) aus siedendem Benzoesäure-ester. Die Bildung violetter Indulin-artiger Farbstoffe als Hauptprodukt ist hier sehr auffällig.

$C_{33}H_{30}N_4$	Ber. C 82,12	H 6,27	N 11,61%
	Gef. „ 82,36	„ 6,34	„ 11,50; 11,53%

Die Hydrierung zum 1,2,4,5-Anilino-tri-o-toluidino-benzol ergibt hellgelbliche Nädelchen aus Alkohol (ohne Stickstoffatmosphäre); Smp. 129—130° unter Rotfärbung.

$C_{33}H_{32}N_4$	Ber. C 81,78	H 6,66	N 11,56%
	Gef. „ 81,93	„ 6,96	„ 11,50%

Hexa-o,p-methyl-azophenin.

Durch sechsstündiges Erhitzen von 5 g p-Nitroso-diphenylamin-hydrochlorid und 25 g m-Xylidin auf dem Wasserbad wurden in der üblichen Weise 2,9 g Rohprodukt erhalten, die nach Umlösen aus 30 cm³ Benzoesäure-ester 2,2 g rote Plättchen vom Smp. 233—234° (Sintern bei 220°) ergaben.

$C_{36}H_{36}N_4$	Ber. C 82,41	H 6,92	N 10,68%
	Gef. „ 82,55	„ 6,94	„ 10,48%

Die Hydrierung in Essigester ergab feine weisse Nädelchen des 1,2,4,5-Anilino-tri-m-xylidino-benzols vom Smp. 185—186° unter Rotfärbung (Stickstoff unnötig).

$C_{36}H_{38}N_4$	Ber. C 82,09	H 7,27	N 10,64%
	Gef. „ 82,31	„ 7,61	„ 10,48%

Curriculum vitae.

Ich, Franz Buchmeier, von Basel und Oberhelfenschwil, wurde am 10. Februar 1918 in Luzern geboren als Sohn des Franz Buchmeier, Kaufmann, und seiner Gattin Elisabeth Buchmeier, geb. Aeschbach.

Nach Absolvierung der Primarschule, der untern und obern Klassen des Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Basel erhielt ich im Frühjahr 1937 das Reifezeugnis.

Im Sommersemester 1937 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Zunächst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Fr. Fichter. Als im Sommersemester 1940 Herr Professor Dr. H. Erlenmeyer die Leitung der anorganischen Abteilung übernahm, durfte ich ihm in seiner ersten Hauptvorlesung assistieren. Im gleichen Semester bestand ich das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Hierauf arbeitete ich während einem halben Jahr unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kuhn in der Anstalt für physikalische Chemie, wo ich im Sommersemester 1941 das Vorexamen ablegte.

Anschliessend widmete ich mich in der organischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Ruggli den Methoden der präparativen und analytischen organischen Chemie, um im Herbst 1942 das Vorexamen in organischer Chemie zu bestehen.

Unter der Leitung von Herrn Professor Ruggli begann ich hierauf die vorliegende Arbeit, die, öfters durch langen Militärdienst unterbrochen, im Sommer 1945 zum Abschluss kam. Seit dem Februar 1943 führte ich an der organischen Abteilung die Präparatenkontrolle.

Im Verlauf meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

R. Doerr, H. Erlenmeyer, F. Fichter, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, P. Huber, W. Kuhn, H. Mohler, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn.

Allen diesen Herren, vor allem meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. P. Ruggli, möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen und wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.